

团体标准《电子工业用气体 乙炔》
编制说明（征求意见稿）

中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司

二〇二二年十一月

团体标准《电子工业用气体 乙炔》 编制说明

1 项目背景

乙炔也叫溶解乙炔，主要应用于在集成电路的存储芯片及逻辑芯片制作过程中。其作为光刻硬掩膜，可以阻挡高能量避免击穿，用于生产无定型碳膜。目前市场上的乙炔，主要为慧瞻、大洋日酸、液空、普莱克斯等国外企业。根据行业相关数据显示，乙炔的市场需求预计到2023年达到50~170吨，2025年需求将达到200吨以上，国内需求约90吨，年增长率12%左右。

随着国内集成电路产业的迅速发展，国内高纯电子气等特种气体的市场规模也在增长提速。目前我国没有针对半导体用高纯电子气体乙炔的标准，迫切需要制定乙炔的产品标准，为高纯电子气体乙炔的国产化助力。

2 项目来源

由中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司向河北省标准化协会提出立项申请，经河北省标准化协会论证通过并印发了冀标协〔2022〕27号《河北省标准化协会关于下达2022年第六批团体标准》立项的公告，项目名称：《电子工业用气体乙炔》团体标准。

3 标准制定工作概况

3.1 标准制定相关单位及人员

3.1.1 本标准主要起草单位：中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司。

3.1.2 本标准参与起草单位：中国船舶集团有限公司第七一八研究所。

3.1.3 本标准起草人为：倪珊珊、陈润泽、张建伟。

3.2 主要工作过程

3.2.1 成立标准工作组

根据河北省标准化协会下达的标准《电子工业用气体 乙炔》制定计划，中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司收到标准制定任务通知后，成立了标准编制组，确定了人员分工和工作计划。

3.2.2 标准草案研制

2021 年 10 月开始标准草案的编制，编制组查阅了相关资料，细化了标准制定的要点，编制了标准草案；

3.2.3 标准草案研讨

2022 年 05 月 20 日，标准编制组通过标准试验验证解决了标准制定工作中相关技术问题。根据试验验证结果，制定了标准征求意见初稿。

3.2.4 征求意见

2022 年 06 月，《电子工业用气体 乙炔》开始征求意见，征求意见包括：河北工程大学、上海华爱、上海凡伟公司、河北省标准化研究院和邯郸钢铁集团有限责任公司等共计 5 家，共征集意见 18 条，采纳 12 条，未采纳 6 条，见“征求意见汇总处理表”。无重大分歧。

4 标准编制原则、主要内容及确定依据

4.1 编制原则

标准编制遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，尽可能与国际通行标准接轨，注重标准的可操作性，本标准严格按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》的规定进行编写和表述。

4.2 主要内容及确定依据

4.2.1 技术要求

电子工业用气体乙炔（以下简称乙炔）的质量应符合表1的要求。

表1 乙炔的技术指标

项目	技术指标
乙炔（C ₂ H ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻²	≥99.995
氢（H ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<1
氧+氩（O ₂ +Ar）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<2
氮（N ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<5
甲烷（CH ₄ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<5
一氧化碳（CO）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<1
二氧化碳（CO ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<5
磷烷（PH ₃ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<0.1
砷烷（AsH ₃ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<0.1
其他碳氢化合物（乙烷、乙烯和丙烷）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<20
水分（H ₂ O）含量（体积分数），10 ⁻⁶	<1

4.2.2 试验方法

4.2.2.1 主要内容

本文件规定了电子工业用气体乙炔中杂质的检测原理、试剂或材料、仪器设备、测定步骤及结果处理等。

本文件适用于电子工业用气体乙炔中氢气、氧+氩、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、磷烷、砷烷、其他碳氢化合物（乙烷、乙烯和丙烷）和水分的测定。氢气、氧+氩、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳含量测定的检测限不大于 0.01×10^{-6} （体积分数），其他碳氢化合物（乙烷、乙烯和丙烷）含量测定的检测限不大于 0.1×10^{-6} （体积分数）。

氢气、氧+氩、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、磷烷和砷烷的测定是采用配备气路切换装置的氦离子化检测器的气相色谱仪（GB/T 28726）。当样品气体经色谱柱分离后进入氦离子化检测器时，与亚稳态的氦发生非弹性碰撞而电离，在检测器的收集极输出相应的微电流，微电流经放大器放大后的电流讯号在一定范围内与组分含量成正比。将样品气体的色谱峰与标准气体进行比较，根据保留时间定性，讯号大小定量，从而测定样品气体中各组分的含量。

其他碳氢化合物（乙烷、乙烯和丙烷）的测定是采用配备氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪（GB/T 30431-2020）。当样品气经色谱柱分离后进入检测器时，在高温下发生化学电离产生离子，在电压作用下形成离子流，经放大器放大后的电流讯号在一定范围内与组分含量成正比。将样品气体的色谱峰与标准气体进行比较，根据保留时间定性，讯号大小定量，从而测定样品气体中各组分的含量。

水分是按照GB/T 5832.2的规定，采用露点仪测定样品气体中的水分含量。

4.2.2.2 确定依据

1、氢、氧+氩、氮、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、磷烷和砷烷含量的测定

（1）分析条件试验

试验选择了4根色谱柱进行验证，分别为：

色谱柱 I：长约0.6 m、内径约3 mm的316L不锈钢管，内装粒径为（60-80）目CST碳分子筛；

色谱柱II：长约5 m、内径约3 mm的不锈钢管，内装粒径为0.25 mm~0.42 mm的5A分子筛，或其他等效色谱柱；该柱用于分析氢、氧+氩、氮、甲烷和一氧化碳含量。

色谱柱III：长约2 m、内径约3 mm的不锈钢管，内装粒径为0.18 mm~0.25 mm的一种高分子聚合物（Porapak Q），或其他等效色谱柱。

色谱柱IV：长约4 m、内径约3 mm的316L不锈钢管，内装粒径为（60~80）目Hayesep R或其他等效色谱柱。该柱用于分析二氧化碳、磷烷和砷烷含量。

采用的测试条件为：色谱柱温度：60℃；检测器温度：150℃；载气（高纯氮气）流速：120 mL/min；样品流速：15 mL/min；进样体积：1 mL，在此条件下，标气和乙炔色谱分离情况见图1~图6。

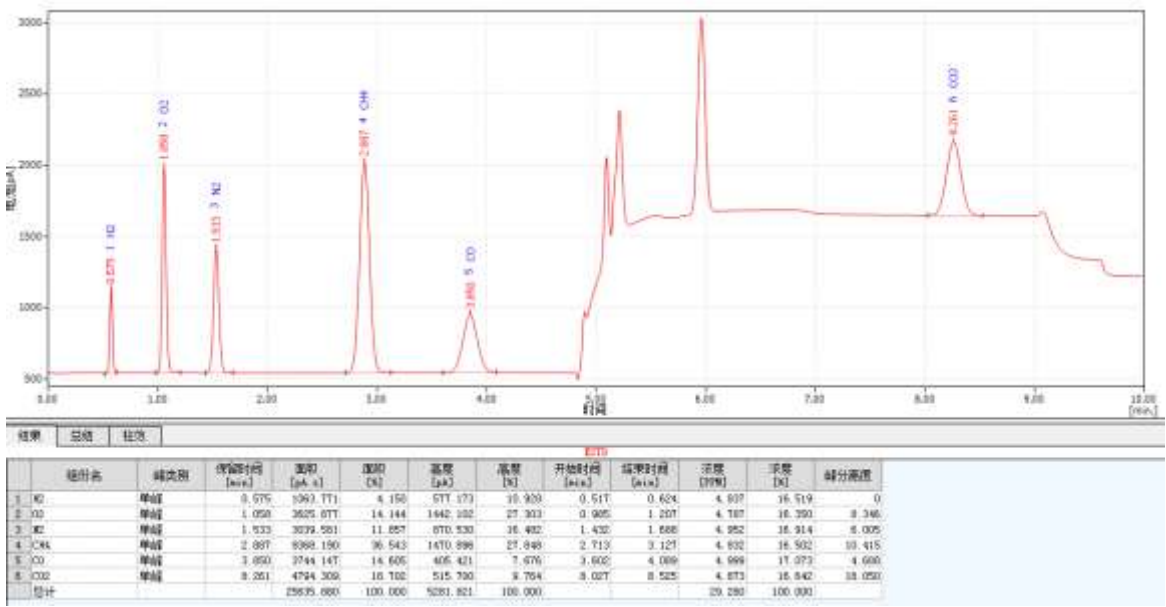


图1 标气（氢、氧+氩、氮、甲烷、一氧化碳、二氧化碳）色谱分离图

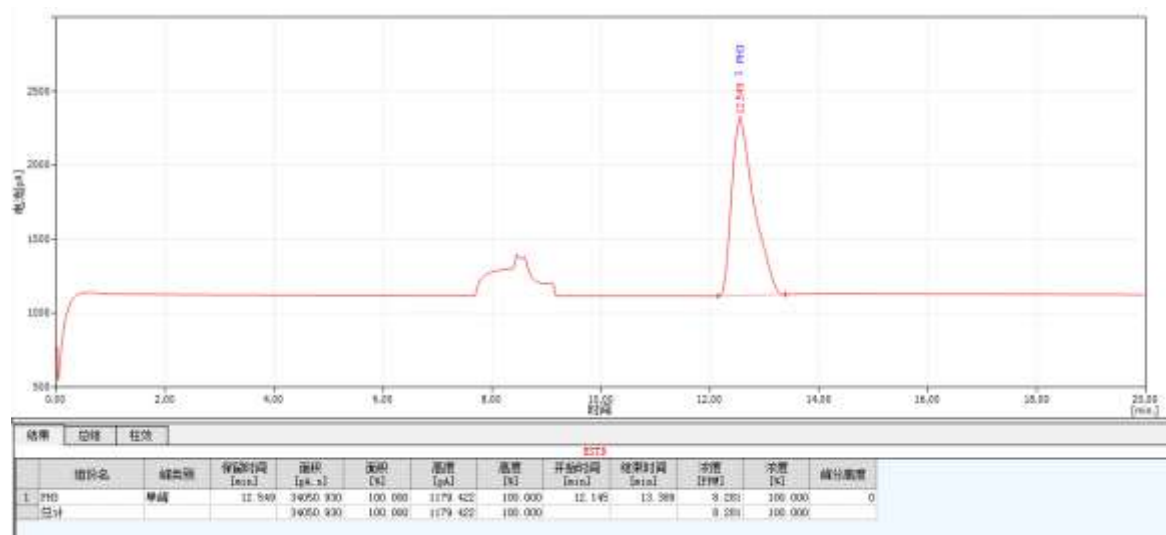


图2 标气（磷烷）色谱分离图

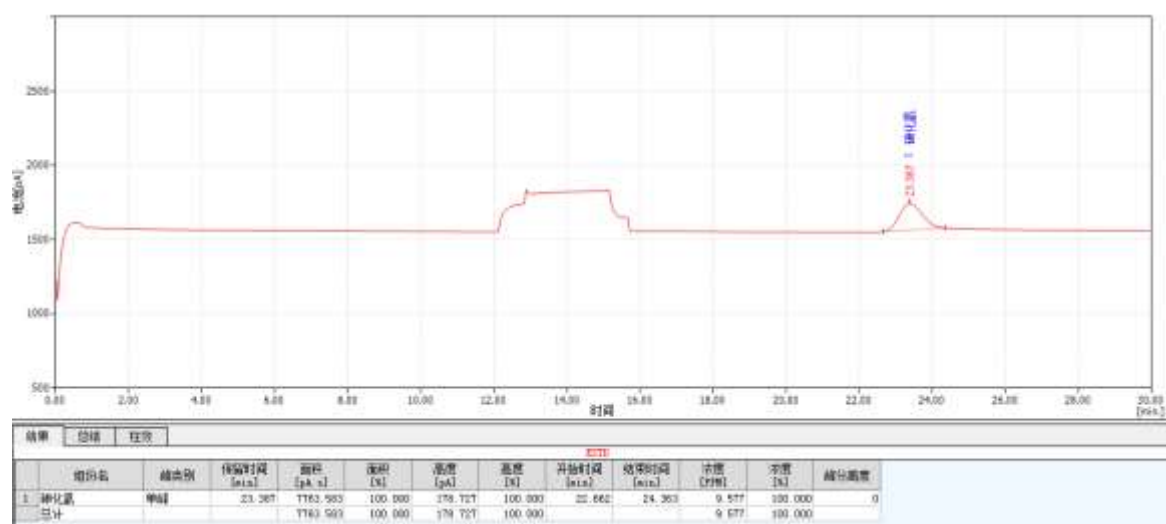


图3 标气（砷烷）色谱分离图

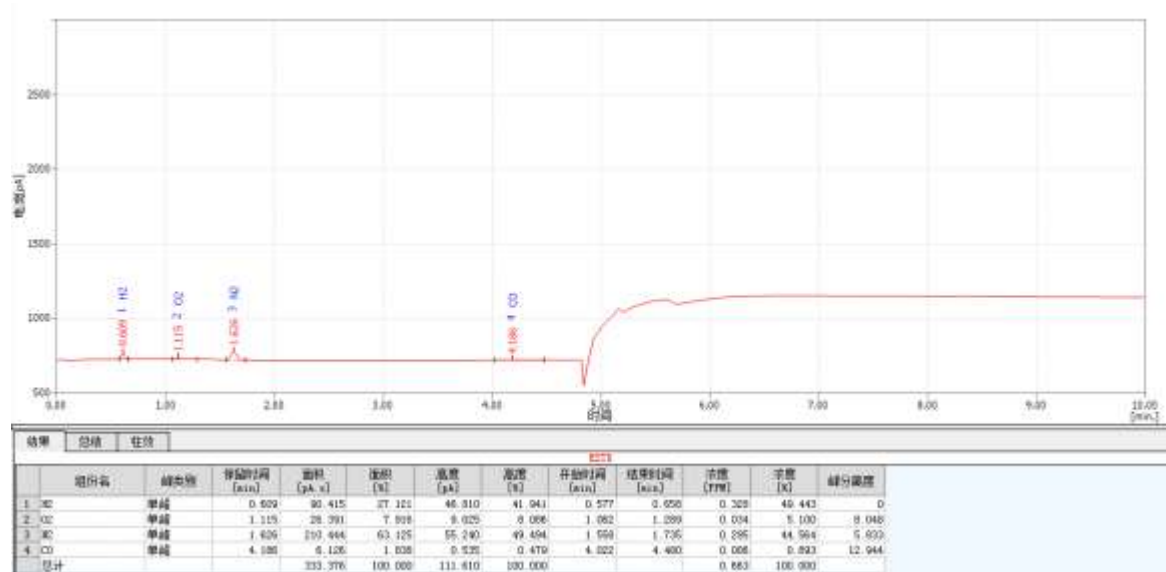


图4 乙炔中氢、氧+氩、氮、甲烷、一氧化碳、二氧化碳色谱图

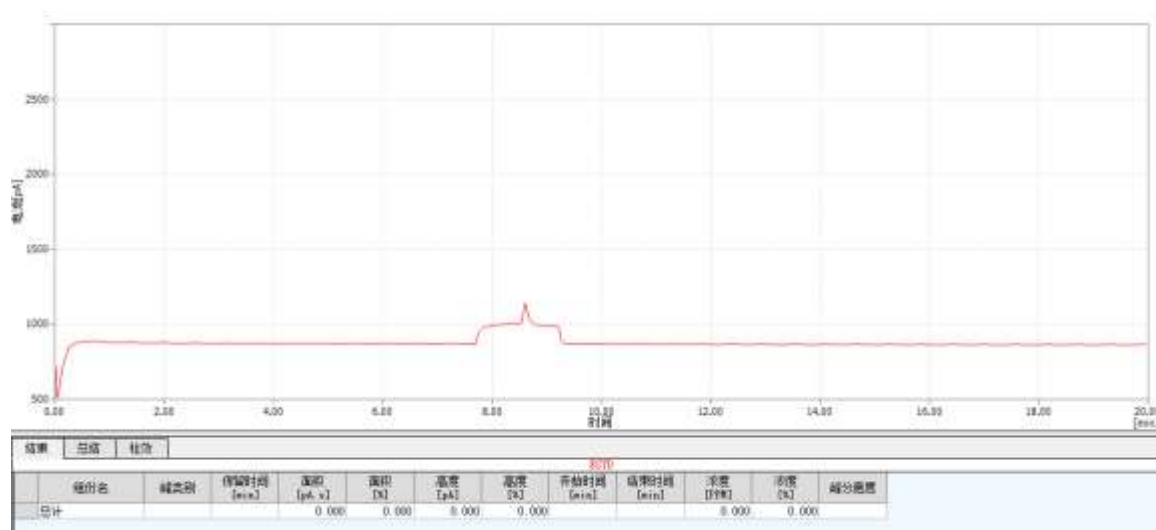


图5 乙炔中磷烷色谱图



图6 乙炔中砷烷色谱图

通过实验证明，色谱柱分离温度在60℃恒温时，乙炔中氢、氧+氩、氮、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、磷烷和砷烷各组分分离效果良好，分离度R均大于2，能够满足测定要求。

(2) 方法检测限

对标准的方法检测限进行了验证，通过逐级稀释氢气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳各组分的方法测定，本标准对氢、氧+氩、氮、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、磷烷和砷烷的方法检测限为 0.01×10^{-6} (V/V)。

(3) 比对检测试验

由我公司、北京中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心对同一瓶乙炔中氢、氧+氩、氮、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、磷烷和砷烷的含量进行检测，以验证检测方法对测定结果的差异性，验证结果见表2。

表2 乙炔中氢、氧+氩、氮、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、磷烷和砷烷比对实验结果

成分	我司 / 10^{-6} (V/V)	北京中科 / 10^{-6} (V/V)	中国船舶 / 10^{-6} (V/V)	平均值 / 10^{-6} (V/V)	相对偏差 /%
H ₂	0.328	未检出	0.572	—	—
O ₂ +Ar	0.034	未检出	未检出	—	—
N ₂	0.295	未检出	未检出	—	—
CH ₄	未检出	未检出	未检出	—	—
CO	未检出	未检出	未检出	—	—
CO ₂	未检出	未检出	未检出	—	—
PH ₃	未检出	未检出	未检出	—	—
AsH ₃	0.276	未检出	未检出	—	—

2、其他碳氢化合物（乙烷、乙烯和丙烷）含量的测定

(1) 分析条件试验

试验选择了长约50 m、内径约0.53 mm、内涂15 μ m厚度的Al2O3毛细柱进行验证。

采用的测试条件为：色谱柱温度：程序升温（起始温度35℃，保持6min，以10℃/min速率，升至150℃）；检测器温度：200℃；样品流速：15 mL/min；进样体积：1 mL，在此条件下，标气和乙炔色谱分离情况见图7～图8。

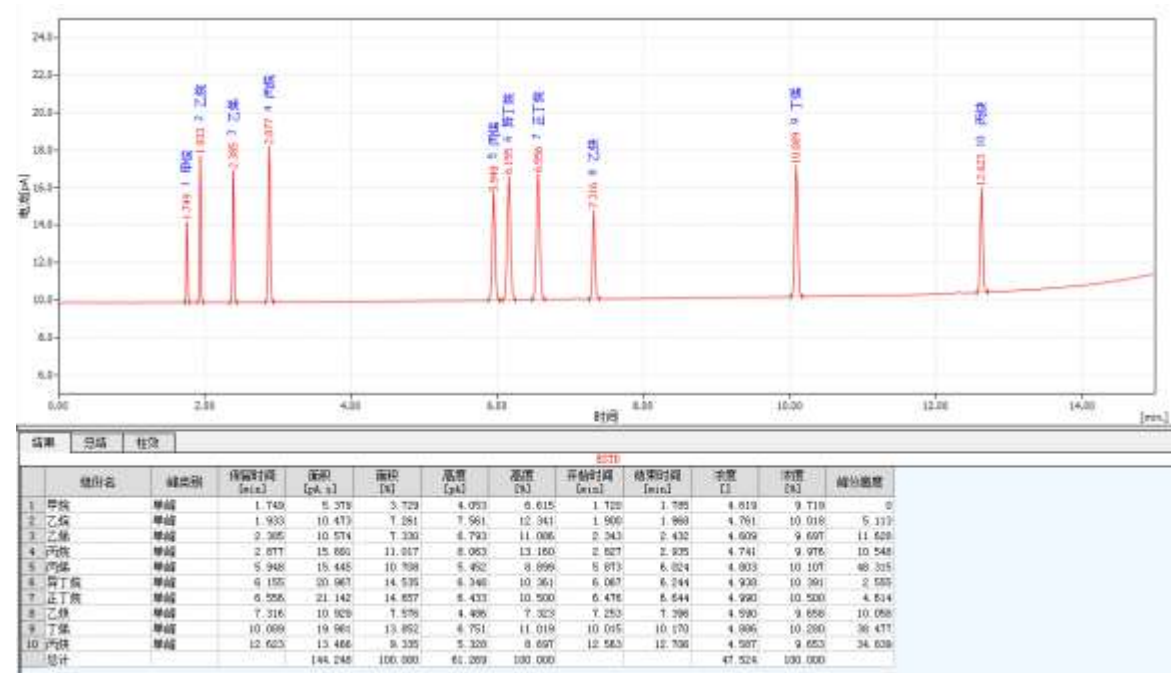


图7 标气中有机物色谱图

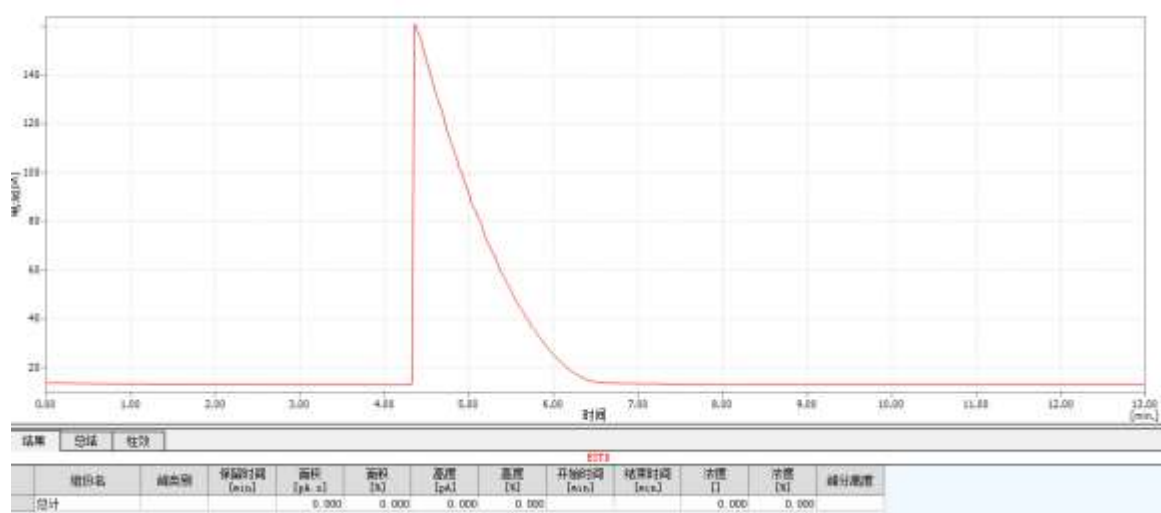


图8 乙炔中有机物色谱图

通过实验证明，采用以上分析条件时，乙炔中有机物各组分分离效果良好，分离度R均大于2，能够满足测定要求。

（2）方法检测限

对标准的方法检测限进行了验证，通过逐级稀释乙烷、乙烯和丙烷各组分的方法测定，本标准对乙烷、乙烯和丙烷的方法检测限为 0.1×10^{-6} （V/V）。

3、乙炔中水分的测定

（1）分析方法的验证

我公司按照GB/T 5832.2（露点法）对乙炔进行水分含量检测，重复测试三次，验证方法准确性，结果见表3。

表3 乙炔中水分实验结果

成分	露点法/ 10^{-6} (V/V)			平均值/ 10^{-6} (V/V)	相对偏差/%
水分	0.12	0.13	0.12	0.12	4.68

对于微量组分的检测，重复性检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

（2）比对检测试验

由我公司、北京中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心对同一瓶乙炔中水分含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表4。

表4 乙炔中水分比对实验结果

成分	我司 / 10^{-6} (V/V)	北京中科 / 10^{-6} (V/V)	中国船舶 / 10^{-6} (V/V)	平均值 / 10^{-6} (V/V)	相对偏差 /%
水分	0.16	0.15	0.15	0.15	3.77

对于微量组分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

4.2.3 标志、包装、运输和贮存

确定依据：标志、包装、运输和贮存主要参考 GB/T 6819 标准中相关要求。

5 标准先进性体现

5.1 国内外情况

高纯乙炔主要应用于大规模集成电路制造的光刻技术领域。目前，由于工艺技术等原因，高纯乙炔主要为慧瞻、大洋日酸、液空、普莱克斯等国外企业垄断。根据行业相关数据显示，乙炔的市场需求预计到 2023 年达到 50~170 吨，2025 年需求将达到 200 吨以上，国内需求约 90 吨，年增长率 12%左右。高纯乙炔产品标准需要进一步规范，以促进国内高纯乙炔产业的更快发展。

5.2 可行性

本司作为中国电子特气产业的骨干力量，国内领先、世界知名的行业龙头企业，率先研发出了高纯乙炔，同时了解各行业客户对高纯乙炔的技术指标要求，并且对高纯乙炔的分析检测方法有深入的研究。生产的高纯乙炔打破了国外的技术壁垒，产品应用于半导体领域。因此由派瑞特气公司制定的电子工业用气体乙炔产品标准具有一定的代表性。

6 与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

6.1 本标准与相关法律、法规、规章、强制性标准相冲突情况。

本标准为新制定标准，标准制定过程中依据国家法律、法规和有关标准规定，没有相互冲突的条款。

6.2 本标准引用了以下文件：

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 5832.2 气体中微量水分的测定 第 2 部分：露点法

GB/T 6819 溶解乙炔

以上引用文件均现行有效。

7 社会效益

本标准是关于电子工业用气体乙炔的产品标准，本标准的制定对电子工业用气体乙炔的生产、分析、包装和储运等方面具有重要的指导作用，通过标准的实施可促进行业的技术进步和发展，促使电子工业用气体生产企业创新升级，增强自主创新能力产生较好的社会效益。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在修订过程中，对标准技术内容通过讨论协商，达成共识并取得统一结论，无重大分歧意见。

9 废止现行相关标准的建议

无代替或废止的标准。

10 提出标准强制实施或推荐实施的建议和理由

本标准河北省标准化协会团体标准。

11 贯彻标准的要求和措施建议

已批准发布的“团体标准”，文本由河北省标准化协会在官方网站（www.heb-bx.com）上公布，供社会免费查阅。

12 其他应予说明的事项

本标准无涉及专利。